

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-130324

(43)Date of publication of application : 01.05.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/075
G03F 7/022
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 02-250332

(22)Date of filing : 21.09.1990

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(72)Inventor : TOKUTAKE NOBUO
OBARA HIDEKATSU
TANAKA HATSUYUKI
NAKAYAMA TOSHIMASA

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the positive type resist which has high oxygen plasma resistance and has the excellent sectional shape of patterns by using the alkaline-soluble ladder silicone polymer expressed by specific formula and photosensitive 1, 2-naphthoquinone diazide group-contg. compd. as essential components.

CONSTITUTION: The alkaline-soluble ladder silicone polymer expressed by the formula is used as the alkaline-soluble resin and n and m in the formula are selected at $0.5 \cdot n / (n+m) \cdot 0.7$. The 1, 2-naphthoquinone diazide group-contg. compd. is preferable as the photosensitive compd. The compounding ratio of the alkaline-soluble ladder silicone polymer and the photosensitive compd. is selected at ·100 pts. wt., more preferably ·55 pts. wt. per 10 pts. wt. photosensitive compd. The positive type resist compsn. having the good characteristics is obtd. by this constitution.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-130324

⑫ Int.Cl.³G 03 F 7/075
7/022
7/039
H 01 L 21/027

識別記号

5 2 1
5 0 1

府内整理番号

7124-2H
7124-2H
7124-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)5月1日

7352-4M H 01 L 21/30 3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポジ型レジスト組成物

⑮ 特 願 平2-250332

⑯ 出 願 平2(1990)9月21日

⑰ 発明者 德竹 信生 神奈川県高座郡寒川町小谷3丁目4番7号
 ⑱ 発明者 小原 秀克 神奈川県茅ヶ崎市十間坂1丁目5番地21
 ⑲ 発明者 田中 初幸 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722-3-306
 ⑳ 発明者 中山 寿昌 神奈川県平塚市高村26番地 高村団地26-404
 ㉑ 出願人 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 ㉒ 代理人 弁理士 阿形 明 外1名

明細書

産業上の利用分野

1. 発明の名称 ポジ型レジスト組成物

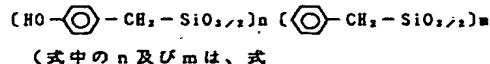
本発明は、新規なポジ型レジスト組成物、さらに詳しくは、半導体素子や電子部品の製造に好適な酸素プラズマに対する耐性が高く、かつパターンの断面形状に優れるポジ型レジスト組成物に関するものである。

2. 特許請求の範囲

従来の技術

1 アルカリ可溶性樹脂と感光性化合物とを主成分とするポジ型レジスト組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂が、一般式

近年、半導体産業においては、産業用コンピューター、オフィスオートメーション、パーソナルコンピューターなどの需要が飛躍的に拡大し、その技術も日進月歩の発展を続けており、これに伴って半導体集積回路素子においても、急速に高密度化、高集成度化が進み、その製造工程に関して多くの提案や工夫がなされている。例えば半導体集積回路素子の製造においては、サブミクロンオーダーのパターン形成が要求されており、そのためリソグラフィ工程で使用されるレジストについても、これまで主流であったネガ型レジストに代わって解像度の高いポジ型レジストが主流になりつつある。さらに、このポジ型レジストを用いた



$$0.5 \leq \frac{n}{n+m} \leq 0.7$$

の関係を満たす数である)

で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

2 感光性化合物が1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

3. 発明の詳細な説明

パターン形成方法においても、寸法精度の高い多層レジスト法が多く用いられるようになっている。特に、高い集成度を得るために複数回のリソグラフィ工程を行って回路を多層化した基板においては、その表面は凹凸を有しており、このような凹凸面を有する基板に対しては該多層レジスト法が必須のパターン形成方法となっている。

この多層レジスト法は、最上層にポジ型レジスト層を設け、これをパターニングしたのち、そのパターンを順次ドライエッティング法により下層に転写することによって寸法精度の高いパターンを基板上に形成させる方法であって、該ドライエッティングも異方性の高いアクリティブイオンエッティング法を用いることで、寸法精度のより高いものが得られている。

このような多層レジスト法については、2層レジスト構造のものと3層レジスト構造のものとが知られており、一般に前者はポジ型レジスト層（上層）と有機膜層（下層）とから成り、後者は2層レジスト構造の上層と下層との間に金属薄膜

しかしながら、従来のポジ型レジストは酸素プラズマに対する耐性が一般的に十分でなく、下層の有機膜層をドライエッティングする際に、このマスクとなるべきレジストも同時に膜減りし、特にサブミクロンオーダーの微細パターンの形成においては、有機膜層のエッティングが終了する前にマスクである該レジストが消失してしまうという問題を有している。

したがって、最近のパターンの微細化傾向に対応するためには、中間層として金属薄膜層を設け、この金属薄膜層をマスクとして用いる作業工程の複雑な3層レジスト構造のものを使用しなければならないというのが現状である。

これに対し、2層レジスト構造のものは、寸法精度の高いパターン形成法として有効である上に、前記3層レジスト構造のものに比べて作業工程が容易なことから、極めて将来性の高いものであり、耐酸素プラズマ性の高いポジ型レジストが開発されれば、前記問題も解決しうるため、半導体工業においては、この2層レジスト構造に使用できる

層（中間層）を有するものである。この多層レジスト法においては、2層レジスト構造あるいは3層レジスト構造のいずれのものであっても、高い寸法精度のパターンを形成しうる点で同効果を有しているが、作業工程を考慮すると2層レジスト構造のものが当然好ましい。

しかしながら、この2層レジスト構造においては、通常凹凸面を有する基板面の平坦化を目的として基板上に形成される有機膜層と、その上に直接設けられるポジ型レジストとがその接触面において変質しない組合せを必要とし、その上特に上層となるポジ型レジストは耐酸素プラズマ性を有するとともに、断面形状の優れたパターンを形成しうるもののが要求される。このように、ポジ型レジストについて、耐酸素プラズマ性及び断面形状に優れたパターンが要求されるのは、下層の有機膜層が酸素ガスによるドライエッティング法によってエッティングされる際に、該ポジ型レジストによって形成したパターンがマスクとしての機能を備えていなければならないからである。

耐酸素プラズマ性の高いポジ型レジストの開発が重要な課題となっている。

他方、このような耐酸素プラズマ性の高いポジ型レジストの開発については、被エッティング層として用いられた有機膜をエッティングする際に、例えば近年、半導体素子や電子部品の製造において、耐熱性や化学的安定性などの長所から保護膜や層間絶縁膜などとして多く用いられるようになったイミド系樹脂などをエッティングする際に、そのマスク材料としても有用なことから、強く切望されていた。

発明が解決しようとする課題

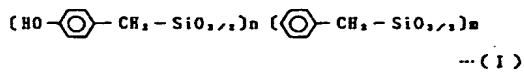
本発明はこのような事情のもとで、半導体素子や電子部品の製造に好適な酸素プラズマに対する耐性が高く、かつパターンの断面形状に優れるポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、前記の好ましい性質を有するポジ型レジスト組成物を開発すべく観察研究を重ね

た結果、アルカリ可溶性樹脂として、特定のアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体を用いた組成物により、その目的を達成しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂と感光性化合物とを主成分とするポジ型レジスト組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂が、一般式



(式中の n 及び m は、式

$$0.5 \leq \frac{n}{n+m} \leq 0.7$$

の関係を満たす数である)

で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体であることを特徴とするポジ型レジスト組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

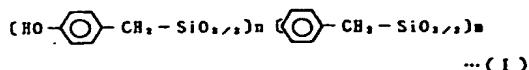
本発明組成物においては、アルカリ可溶性樹脂として、一般式

するので、これらの溶剤に溶解して成膜することができる。

本発明組成物における感光性化合物としては、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物が好ましく用いられる。

このような化合物としては、例えば1,2-ナフトキノンジアジドのスルホン酸とフェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物とを部分若しくは完全エステル化又は部分若しくは完全アミド化したものが挙げられる。

フェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物としては、例えば2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン、あるいは没食子酸アルキル、没食子酸アリール、フェノール、ローメトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-



(式中の n 及び m は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体が用いられる。このラダーシリコーン重合体は、耐酸素プラズマ性を有し、かつアルカリ可溶性であって、主鎖がケイ素酸化物の構造に最も近いラダーシリコーン骨格で、側鎖にフェノール性水酸基を有する重合体である。

前記一般式(I)における n 及び m は、式

$$0.5 \leq \frac{n}{n+m} \leq 0.7$$

の関係を満たすことが必要であり、n/mの値が前記範囲を逸脱するものでは、本発明の目的が十分に達せられない。

前記アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体は、アルカリ溶剤に可溶であるが、例えばアルコール系、エーテル系、アミド系、ケトン系、エステル系、セロソルブ系などの有機溶剤にも容易に溶解

1,3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残しエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、ローマニノジフェニルアミンなどが挙げられる。

前記一般式(I)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体と感光性化合物との配合割合については、アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体が感光性化合物10重量部に対して100重量部以下、好ましくは5重量部以下になるような割合で用いられる。アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体の使用量が100重量部を超えると、得られる画像のマスクパターン忠実性が劣り、転写性が低下する。

本発明組成物は、適当な溶剤に前記一般式(I)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体及び感光性化合物を溶解して、溶液の形で用いるのが有利である。

このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、イソアミルケトンなどのケトン類；エチレングリコール、エ

チレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに相容性のある添加物、例えば増感剤、付加的樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層可視的にするための着色料などの慣用されているものを添加含有させることができる。

本発明組成物をマスクとしてドライエッティング処理を施すことによりエッティングされる被エッティング物としては、酸素プラズマによりドライエッティングされうるものであれば特に制限はなく、有

出した被エッティング物を酸素ガスによるドライエッティング、例えばプラズマエッティング法、リアクティボンエッティング法などによりエッティングすることで、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

発明の効果

本発明のポジ型レジスト組成物は、特定のアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体を用いることにより、従来のものに比べて酸素プラズマに対する耐性が高くなるため、酸素ガスを用いたドライエッティングのマスクとして極めて有用であり、特に寸法精度の高いパターンを得るために有効な2層レジスト構造による多層レジスト法の上層として使用することによって、サブミクロンオーダーの微細パターンの形成が容易である上に、イミド系樹脂などほとんどすべての有機膜に対するマスク材として使用することができる。

また、該アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体の側鎖に、フェノール性水酸基を有する置換基を適当な割合で導入することにより、アルカリ水

溶液であればほとんどすべて使用できる。具体的には、2層レジスト構造の下層として用いられる有機系ホトレジスト、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体、イミド系樹脂などを挙げることができる。

本発明組成物の舒適な使用方法について1例を示せば、まず被エッティング物上に該組成物の溶液をスピナーナなどで塗布し、乾燥後、キノンジアジド基含有化合物が感光し、可溶化するのに適した活性光線、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを光源とする活性光線やエキシマレーザーを、所望のマスクを介して選択的に照射するか、縮小投影露光法により照射する。次いで、現像液、例えば1~2重量%水酸化ナトリウム水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド水溶液などのアルカリ水溶液により、露光によって可溶化した部分を溶解除去することで、被エッティング物上にレジストパターンを形成する。次に露

溶液に対する溶解性をコントロールさせ、特にポジ型レジストの現像液として広く用いられているテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する現像性を向上し、結果として解像度を大幅に向上させることができる。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

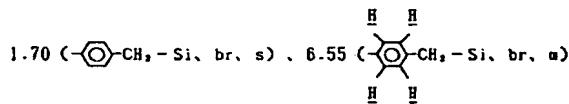
製造例1

かきませ機連続冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500mL三つロフラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g(1.0mol)と水400mLを投入したのち、滴下ロートより、p-メトキシベンジルトリクロロシラン51.1g(0.20mol)、フェニルトリクロロシラン21.1g(0.10mol)及びジエチルエーテル100mLの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液

0.2gを加え、200°Cで2時間加热することによりコポリ(p - メトキシベンジルシルセスキオキサンフェニルシルセスキオキサン)を得た。

得られたポリマーを150mLのアセトニトリルに溶解し、ここへトリメチルシリルヨード80g(0.40mol)を加え、還流下に24時間かきませたのち、水50mLを加え、さらに12時間還流下にかきませた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶液を減圧下に留去し、次いで得られたポリマーをアセトンとカーヘキサンで再沈し減圧加热乾燥することで、目的とするアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体であるポリ(p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェニルシルセスキオキサン) 29.1gを得た。このもののNMRスペクトル、IRスペクトルを次に示す。

NMRスペクトル (60MHz DMSO-d₆)



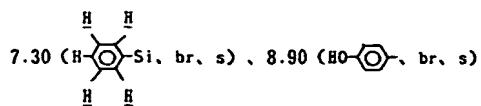
バー(ニコン社製)を用いて、テストチャートを介して紫外線を照射したのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23°Cで30秒間ディップ現像した。そして得られたレジストパターンを平行平板型プラズマエッティング装置であるDAPM-400(東京応化工業社製)を使用して圧力0.02Torr、酸素ガス流量2.0cc/min、PF出力100W、処理温度25°Cの条件でリアクティブイオンエッティングを行ったところ、レジスト膜の膜べり量は5分間で130nmであった。

製造例2

製造例1におけるp-メトキシベンジルトリクロロシランとフェニルトリクロロシランの量をそれぞれ38.3g(0.15mol)と42.2g(0.20mol)に代えた以外は、製造例1と同様の操作によりポリ(p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェニルシルセスキオキサン) 32.2gを得た。

製造例3

製造例1におけるp-メトキシベンジルトリクロロシランとフェニルトリクロロシランの量をそ



IRスペクトル (cm⁻¹)

3400, 1620, 1520, 1450, 1260, 1180, 1140, 1050, 840, 800

実施例1

製造例1で得られたアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体7.5重量部及びナフトキノンジアジド-5-スルホン酸2モルと2,3,4-トリヒドロキシベンソフェノン1モルとのエステル縮合物2.5重量部を、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート300重量部に溶解したのち、0.2μm孔のメンブランフィルターを用いてろ過して、ボジ型レジスト組成物の歯布液を調製した。

次に、この歯布液をTR-4000型レジストコーティング(タツモ社製)を用いて、3インチシリコンウェハー上に1.3μmの膜厚に均一に塗布し、110°Cで90秒間ホットプレート上にて乾燥した。次いで縮小投影露光装置1505G 3A型ウェハーステッ

れぞれ51.1g(0.20mol)と10.5g(0.05mol)に代えた以外は、製造例1と同様の操作によりポリ(p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェニルシルセスキオキサン) 24.6gを得た。

比較例1

実施例1において、アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体として、製造例2で得られたポリ(p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェニルシルセスキオキサン)を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。

形成されたレジストパターンは垂直性に優れた断面形状ではなく、実用的なものではなかった。

比較例2

実施例1において、アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体として、製造例3で得られたポリ(p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェニルシルセスキオキサン)を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。

形成されたレジストパターンは垂直性に優れた断面形状ではない上、解像性も悪く、実用的なも

のではなかった。

特許出願人 東京応化工業株式会社

代理 人 内 形 明
(ほか1名)